

JOM 23410

# Cp\*Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl und Cp\*Ru(TMEDA)Cl. Synthese und Molekülstruktur zweier Cp\*Ru-Komplexe mit harten $\sigma$ -Donatorliganden

M.H. Wang, U. Englert und U. Kölle

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, 5100 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 3. November 1992)

## Abstract

Reaction of [Cp\*RuCl]<sub>4</sub> with DMSO and TMEDA respectively gave the complexes Cp\*Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl (**1**) and Cp\*Ru(TMEDA)Cl (**2a**) and Cp\*Ru(TMEDA)Br (**2b**) as rare examples of Cp\*Ru complexes with only hard  $\sigma$ -donor coligands. The crystal and molecular structure of **1** (space group  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  8.250(3),  $b$  15.204(8),  $c$  14.33(1) Å,  $\beta$  93.91(5)°,  $Z = 4$ ); and **2a** (space group  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  10.480(5),  $b$  14.133(5),  $c$  12.349(4) Å,  $\beta$  90.42(3)°,  $Z = 4$ ) was determined. Whereas the molecular geometry of **1** is largely as expected, very long Ru–Cl (2.5116(9) Å) and Ru–N (2.262(4) and 2.295(3) Å) bonds are characteristic for **2a**. Solution dynamics in **2a,b** generating a mirror plane through the TMEDA ligand with equivalent CH<sub>2</sub>- and *N*-Me protons on the NMR timescale are explained by facile dissociation to a 16 VE cation [Cp\*Ru(TMEDA)]<sup>+</sup>.

## Zusammenfassung

Die Reaktion von [Cp\*RuCl]<sub>4</sub> mit DMSO und TMEDA lieferte die Komplexe Cp\*Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl (**1**) und Cp\*Ru(TMEDA)Cl (**2a**) sowie Cp\*Ru(TMEDA)Br (**2b**) als seltene Beispiele von Cp\*Ru-Komplexen mit ausschliesslich harten  $\sigma$ -Donator Coliganden. Die Kristall- und Molekülstruktur von **1** (Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  8.250(3),  $b$  15.204(8),  $c$  14.33(1) Å,  $\beta$  93.91(5)°,  $Z = 4$ ) und **2a** (Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  10.480(5),  $b$  14.133(5),  $c$  12.349(4) Å,  $\beta$  90.42(3)°,  $Z = 4$ ) wurde bestimmt. Während die molekulare Geometrie von **1** weitgehend den Erwartungen entspricht, zeigt **2a** lange Ru–Cl (2.5116(9) Å) und Ru–N (2.262(4) und 2.295(3) Å) Bindungen. Moleküldynamik in Lösung erzeugt in **2a,b** eine Spiegelebene durch den TMEDA-Liganden, welche die *N*-Methyl-Gruppen und die CH<sub>2</sub>-Protonen äquivalent macht und durch eine Dissoziation in Lösung zum 16 VE-Kation [Cp\*Ru(TMEDA)]<sup>+</sup> erklärt wird.

In nahezu allen der zahlreichen Komplexe Cp\*(<sup>η</sup>5-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), (M = Fe, Ru, Os) [1] besitzen die Zweielektronenliganden L mehr oder weniger ausgeprägten Akzeptorcharakter. Cp\*Ru-Komplexe mit 2 L = bipy [2–4] sind bislang die Vertreter, bei denen L am weitesten links in der spektrochemischen Reihe steht. Andererseits zeigt die Existenz von Kationen Cp\*RuL<sub>3</sub><sup>+</sup> mit L z.B. Acetonitril [5] oder Ammoniak [6], daß zumindest das Cp\*Ru-, in begrenztem Umfang auch das Cp\*Fe-Fragment, durch solche überwiegend bis ausschließlich  $\sigma$ -Donator-

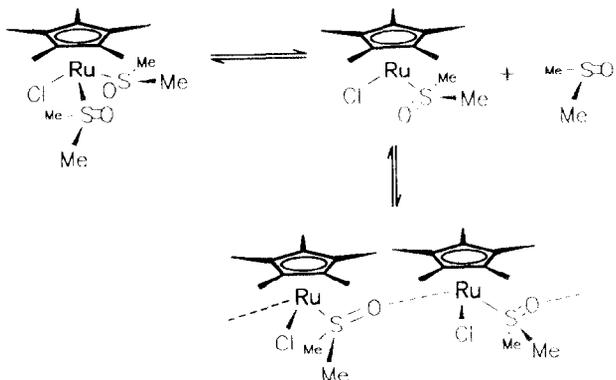
Liganden ausreichend stabilisiert wird. Metallorganische Ru-Derivate mit Aminliganden, Ru(aren)-(NH<sub>2</sub>R)Cl<sub>2</sub>, sind durch Ligandenspaltung des Halogenids [Ru(aren)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> hergestellt worden [7]. Wir stellen hier den ersten Cp\*Ru Amin- und DMSO-Komplex vor.

## 1. Ergebnisse

### 1.1. Cp\*Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl (**1**)

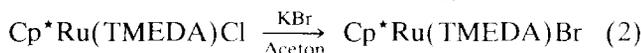
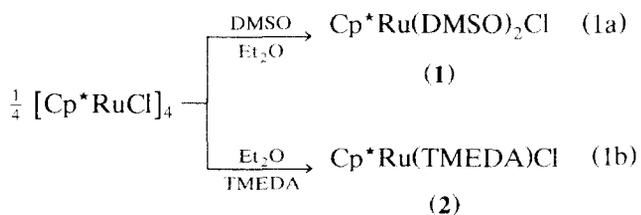
Während eine vor kurzem von Maitlis u.a. durchgeführte Umsetzung des Ru<sup>III</sup>-Komplexes [Cp\*RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit DMSO etwas abweichend unter Deprotonierung einer Methylgruppe den Fulvenkomplex C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>=CH<sub>2</sub>-

Correspondence to: Prof. Dr. U. Kölle.



Schema 1.

$\text{Ru}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$  ergab [8], erfolgt die Spaltung des tetrameren  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Chlorokomplexes  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$  nach Gl. (1a) glatt zum monomeren Derivat 1:



Das aus Ether ausfallende Produkt ist in den meisten Lösungsmitteln wenig löslich, löst sich aber bereitwillig bei Zusatz eines geringen Überschusses an DMSO. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in z.B. Aceton für  $\text{Cp}^*$  ( $\delta$  1.67) und DMSO ( $\delta$  2.53) sind breit und werden in Gegenwart von etwas überschüssigem DMSO scharf.

Ein einziges Signal für DMSO unter diesen Bedingungen zeigt den raschen Ligandenaustausch auf der NMR Zeitskala an. Die Löslichkeitseigenschaften sowie die NMR-Befunde sprechen für die in Schema 1 gezeigten Gleichgewichte, die sowohl eine Dissoziation des DMSO als auch eine Assoziation des unterkoordinierten Fragmentes beinhalten. Im Kristall, der aus Ether/DMSO erhalten wird (s.u.), liegt der monomere Komplex **1** vor.

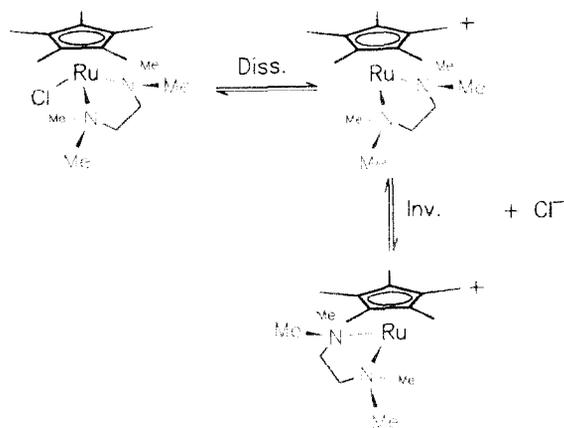
## 1.2. $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}$ (**2a**) und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Br}$ (**2b**)

Die Bildung des TMEDA-Derivatives **2** erfolgt ganz analog zu **1** mit TMEDA im Überschuß. Aus Aceton werden orangerote Nadeln erhalten. Das Bromid **2b** entsteht durch Halogenaustausch mit KBr in Aceton/Methanol (Gl. (2)). Die gleiche Reaktion mit KI oder KCN führte zur Zersetzung. (Vermutlich hat die Einführung des noch weicheren Halogens eine Abspal-

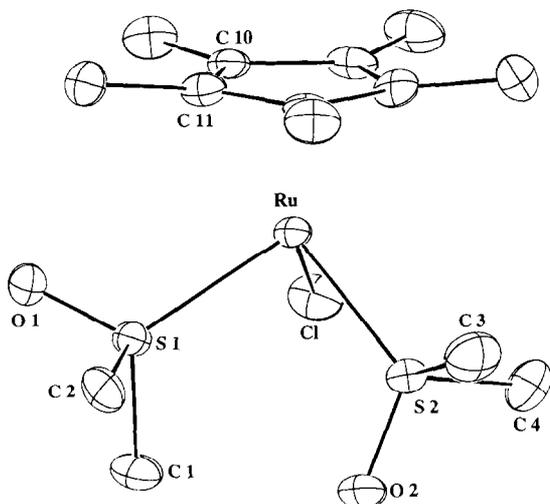
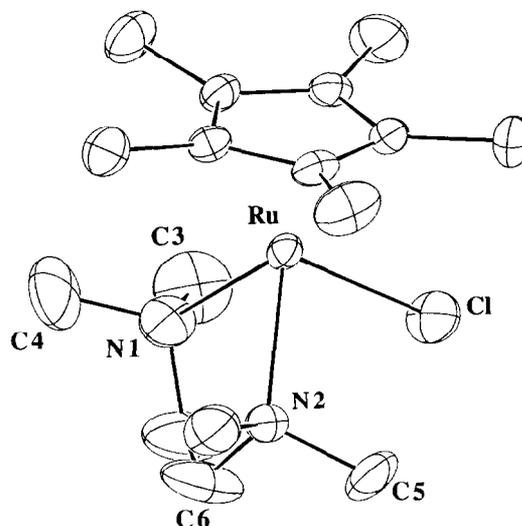
tung von TMEDA zur Folge.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_n$  haben wir zwar früher durch Reduktion von  $[\text{Cp}^*\text{RuI}_2]_2$  erhalten [3], doch ist die Verbindung, insbesondere in Lösung, wenig stabil.)

Bemerkenswert ist das NMR-Spektrum von **2a, b**. Die Verbindung zeigt neben dem  $\text{Cp}^*$ -Singulett die tieffeldverschobenen Signale für  $\text{NCH}_2$  (2.29 **2a**, 2.34 **2b**) und  $\text{NCH}_3$  (2.87 **2a**, 2.94 **2b**), und zwar je ein Singulett. Da das Molekül keine Symmetrieelemente besitzt (s.u.), welche die inneren und äußeren  $\text{CH}_2$ -Protonen bzw.  $\text{N}$ -Methylgruppen ineinander überführen, muß diese Isochronie durch eine Moleküldynamik bedingt sein. Da in Gegenwart von überschüssigem TMEDA je ein Signalsatz für komplexiertes und freies Amin beobachtet wird, ist in diesem Falle der Ligandenaustausch langsam und kann nicht für die Äquivalenz der Signale verantwortlich sein. Tieftemperaturmessungen ( $-90^\circ\text{C}$ , 500 MHz) ergaben eine Signalverbreiterung des  $\text{N-CH}_3$ -Signals beider Verbindungen sowohl im  $^1\text{H}$ -, als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, aber noch keine Aufspaltung.

Die Signalverbreiterung im NMR-Spektrum tritt bereits bei Raumtemperatur ein, wenn der Lösung überschüssiges  $\text{Cl}^-$  ( $\text{LiCl}$  in Aceton) zugesetzt wird (Molv. **2a**:  $\text{LiCl}/\Delta\nu$  (Hz): 1:10/1.1, 1:23/5.2, 1:36/6.3). Demnach sollte der intramolekulare Methylgruppenaustausch, wie in Schema 2 gezeigt, mit einer Dissoziation des Halogenids verbunden sein. Im 16 VE-Kation  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{TMEDA})]^+$ , welches vermutlich, wie der isoelektronische 16 VE-Komplex  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{acac})$  (**3**) [9], pyramidal konfiguriertes Ru enthält, sollte die Inversion am Metall rasch verlaufen und zu gemittelter  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie des Komplexes führen. Für ein geeignetes Derivat von **3** konnten wir kürzlich die Inversionsbarriere bestimmen [10], und der gefundene Wert ( $45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ist mit einer raschen Inversion in allen vergleichbaren Strukturen im Einklang.



Schema 2.

Abb. 1. ORTEP-Darstellung von Cp\**Ru*(DMSO)<sub>2</sub>Cl.Abb. 2. ORTEP-Darstellung von Cp\**Ru*TMEDACl.

### 1.3. Molekülstrukturen

Die Kristallstruktur des DMSO-Komplex' ( $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ , Abb. 1, Tab. 1) zeigt isolierte Moleküle mit über Schwefel gebundenen Sulfoxid-Gruppen. Deren Konformation bedingt molekulare  $C_i$ -Symmetrie mit nichtäquivalenten Methyl- und Sauerstoff-Gruppen. In Lösung muß wegen eines einzigen NMR-Signals für die Methylgruppen ein rasches Konformerengleichgewicht vorliegen. Auch sind die beiden Ru-S- und die beiden S=O-Abstände im Rahmen der Fehlergrenze gleich, entsprechend wird im IR-Spektrum nur eine einzige S=O-Schwingung ( $\nu = 1060 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Der röntgenographische S=O-Abstand ist für S-gebundenes Sulfoxid charakteristisch [11].

Während die Struktur von **1** weitgehend den Erwartungen entspricht, bietet die Struktur von **2a** (Abb. 2) Besonderheiten in den Bindungslängen. Das Molekül hat ebenfalls  $C_i$ -Symmetrie, da der C-C-Vektor und entsprechend die beiden NMe<sub>2</sub>-Gruppen des Diamins, wie oft bei TMEDA-Komplexen beobachtet [12], gegen

die Ebene N1-Ru-N2 verdreht sind. Sie führt infolge einer Fehlordnung um die beiden konformativ äquivalenten Lagen in der Struktur zu einer artifiziellen Verkürzung der C-C-Einfachbindung auf 1.36 Å. Auch diese Verdrehung dürfte in Lösung dynamisch sein (sie würde auch nicht zur Äquivalenz der Methylgruppen führen). Auffällige Strukturmerkmale in **2a** sind eine lange Ru-Cl-sowie lange Ru-N-Bindungen (Tab. 2). Die Ru-Cl-Bindung liegt mit 2.5116(9) Å am äußeren Ende der Skala für terminale Ru-Cl-Abstände, für die Werte von 2.4–2.45 Å typisch sind. Auch die Ru-N-Bindungen sind mit 2.262(4) bzw. 2.295(3) Å besonders lang. In vergleichbaren Bipy-Komplexen [4] findet man Ru-N 2.095 Å, in Ru(COD)Clpy<sub>2</sub> ist Ru-N immer noch 2.167 bzw. 2.153 Å [13].

TABELLE 1. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in **1** (Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Unsicherheiten der letzten Stelle)

Ru-Cl	2.447(2)	Ru-C14	2.221(6)
Ru-S1	2.302(2)	S1-O1	1.476(5)
Ru-S2	2.299(2)	S1-C1	1.797(6)
Ru-C10	2.200(6)	S1-C2	1.787(7)
Ru-C11	2.204(6)	S2-O2	1.476(5)
Ru-C12	2.209(5)	S2-C3	1.770(8)
Ru-C13	2.233(7)	S2-C4	1.768(7)
Cl-Ru-S1	86.62(6)	O1-S1-C1	105.3(3)
Cl-Ru-S2	87.71(7)	O1-S1-C2	107.1(3)
C1-S1-C2	98.5(3)	O2-S2-C3	103.6(4)
S1-Ru-S2	93.50(6)	O2-S2-C4	105.6(4)
C3-S2-C4	98.9(4)	N1-Ru-N2	77.5(1)

TABELLE 2. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in **2a** (Ziffern in der letzten Stelle sind geschätzte Unsicherheiten)

Ru-Cl	2.5116(9)	N1-C1	1.460(7)
Ru-N1	2.262(4)	N1-C3	1.471(7)
Ru-N2	2.295(3)	N1-C4	1.454(7)
Ru-C10	2.126(3)	N2-C2	1.447(6)
Ru-C11	2.128(3)	N2-C5	1.484(5)
Ru-C12	2.154(3)	N2-C6	1.474(5)
Ru-C13	2.146(3)	C1-C2	1.362(8)
Ru-C14	2.139(3)		
Cl-Ru-N1	87.4(1)	C1-N1-C3	107.3(5)
Cl-Ru-N2	87.35(8)	C1-N1-C4	112.1(5)
C3-N1-C4	108.0(4)	C2-N2-C5	110.2(4)
Ru-N1-C1	105.1(3)	C2-N2-C6	107.2(4)
Ru-N1-C3	111.0(3)	C5-N2-C6	105.6(3)
Ru-N1-C4	113.2(3)	N1-C1-C2	118.3(6)
Ru-N2-C2	108.5(3)	N2-C2-C1	117.6(5)
Ru-N2-C6	113.1(2)	N1-Ru-N2	77.5(1)
Ru-N2-C5	112.0(2)		

TABELLE 3. Gemittelte Ru–C(Cp\*)-Bindungsabstände in Komplexen mit unterschiedlichen Coliganden (koordinierende Atome fett)

Verbindung	Ru–C (Å)	Literatur
Cp*Ru( $\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	2.234	[14]
[Cp*Ru( $\eta^2$ - $\eta^3$ -O(CH) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	2.212	[15]
Cp*Ru( $\eta^4$ -C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )H	2.23	[16]
[Cp*Ru( $\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )( $\mu$ -Cl) <sub>2</sub> ]	2.18	[17]
[(Cp*Ru) <sub>3</sub> ( <sup>3</sup> -OMe) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	2.12	[18]
[Cp*Ru( $\mu$ -OMe) <sub>2</sub> ]	2.12	[18]
Cp*Ru(SOMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	2.213	–
Cp*Ru(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	2.138	–
[Cp*RuCl] <sub>4</sub>	2.098	[19]
[Cp*Ru(OH)] <sub>4</sub>	2.09	[20]

Eine aufschlussreiche Korrelation ergibt sich auch aus dem Vergleich der Ru–C(Cp\*)-Bindungsabstände in einer Anzahl Cp\*Ru-Komplexen mit unterschiedlichen Coliganden L bzw. X. Die Zusammenstellung in Tab. 3, die im wesentlichen Komplexe umfaßt, die wir in den vergangenen Jahren strukturell charakterisiert haben, zeigt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem gemittelten Ru–C(Cp\*) Abstand und dem Donor-Akzeptorcharakter der übrigen Liganden derart, daß ein Satz reiner  $\sigma$ -Donorliganden besonders kurze, starke  $\pi$ -Akzeptorliganden hingegen besonders lange Ru–C-Bindungen bedingen. Im ersten Falle geht die Metall-Rückbindung voll in den Cp-Ring, im zweiten konkurriert diese mit den übrigen Liganden. Auch auf dieser Skala, wo der DMSO-Komplexe eher im Bereich der Akzeptor-Liganden zu liegen kommt, liegt die TMEDA-Verbindung am unteren Ende der Skala.

Die neuen Komplexe weisen gegenüber den bekannten Typen eine Tendenz zu labileren Ru–L-Bindungen auf, die sich in Ligandendissoziation in Lösung zu koordinativ ungesättigten Spezies sowie durch z.T. lange Ru–Ligand-Bindungsabstände zu erkennen geben. Die damit einhergehende substitutionelle Beweglichkeit kann vermutlich für die präparative metallorganische Ru-Chemie genutzt werden.

## 2. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre mit unter Stickstoff absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. NMR: Varian Unity 300 und 500, Elementaranalysen: Analytische Laboratorien, Engelskirchen.

### 2.1. Cp\*Ru(DMSO)<sub>2</sub>Cl (1)

190 mg (0.17 mmol) (Cp\*RuCl)<sub>4</sub> werden in 20 ml Ether gelöst und 150 mg (1.9 mmol) DMSO zugesetzt. Die Farbe schlägt von gelb nach orange um und es fällt ein oranger Niederschlag aus. Nach 30 min Rühren

trennt man den Feststoff ab, wäscht zweimal mit Ether und trocknet am Hochvakuum. Umkristallisieren aus Aceton/DMSO (15/1) bei –30°C ergibt 190 mg (65% d.Th.) orange Nadeln. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 1.67 (s, 15H, Cp\*); 2.53 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). Analyse: Gef.: C, 39.13; H, 6.26. C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>ClO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ru (M<sub>r</sub> 427.5) ber.: C, 39.30; H, 6.31%.

### 2.2. Cp\*Ru(TMEDA)Cl (2a)

470 mg (0.43 mmol) (Cp\*RuCl)<sub>4</sub> werden in 30 ml Ether gelöst und bei RT mit 180 mg (1.76 mmol) TMEDA versetzt. Innerhalb weniger Minuten wird eine Farbänderung von gelb nach rot beobachtet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal mit Pentan gewaschen und dann in 20 ml Ether aufgenommen. Aus der eingeeengten, filtrierten Lösung kristallisieren bei –30°C 580 mg (87% d.Th.) rote Nadeln. MS (*m/e*, I<sub>rel</sub>): 542 (100) [(Cp\*RuCl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 271 (30) [(Cp\*RuCl)<sup>+</sup>], 236 (60) [Cp\*Ru]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 1.47 (s, 15H, Cp\*); 2.29 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); 2.87 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 10.87; 70.23 (Cp\*); 61.35 (N-CH<sub>3</sub>); 54.69 (N-CH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 49.30; H, 7.94. C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>Ru (M<sub>r</sub> 387.6) ber.: C, 49.53; H, 8.05%.

### 2.3. Cp\*Ru(TMEDA)Br (2b)

110 mg (0.28 mmol) 2a werden in Aceton/MeOH (5/1) gelöst und mit 50 mg (0.42 mmol) KBr versetzt. Dabei beobachtet man eine Farbänderung von rot nach braun. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zweimal mit Ether extrahiert. Beim Kühlen der eingeeengten Lösung auf –15°C fallen 70 mg (58% d.Th.) braunes Pulver aus. <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 1.50 (s, 15H, Cp\*); 2.34 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>); 2.94 (s, 12H, N-CH<sub>3</sub>).

### 2.4. Strukturbestimmung von 1

C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>ClO<sub>2</sub>RuS<sub>2</sub>, Molmasse 428.02 g/mol, monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), *a* 8.250(3), *b* 15.204(8), *c* 14.33(1) Å,  $\beta$  93.91(5)°; *V* 1793(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d*<sub>ber.</sub> 1.585 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  107.99 cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Cu K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Messung bei Raumtemperatur im  $\omega$ - $\theta$ -Modus (5° <  $\theta$  < 62°). An einem Kristall von 0.1 × 0.1 × 0.3 mm<sup>3</sup> wurden 2645 Reflexe vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von  $\psi$ -Scans durchgeführt [21]. Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst [22]. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 1864 symmetrieunabhängigen Reflexen mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*) wurde eine Korrektur auf Sekundärextinktion [23] durchgeführt; die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome an berechneten Lagen (C–H 0.98 Å) isotrop mitgeführt (*B*<sub>iso</sub> = 1.3*B*<sub>eq</sub> des ent-

sprechenden C-Atoms): 182 Parameter,  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.063$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ , maximale Restelektronendichte  $1.3 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  in  $1 \text{ Å}$  Abstand von Ru [24].

### 2.5. Strukturbestimmung von 2a

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{Ru}$ , Molmasse 387.96 g/mol, monokline Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  10.480(5),  $b$  14.133(5),  $c$  12.349(4) Å,  $\beta$  90.42(3)°;  $V$  1829(2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}}$  1.409 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  9.83 cm<sup>-1</sup>. Mo K $\alpha$ -Strahlung. Messung bei Raumtemperatur im  $\omega$ -Modus ( $3^\circ < \theta < 24^\circ$ ). An einem Kristallplättchen von  $0.7 \times 0.4 \times 0.1 \text{ mm}^3$  wurden 3172 Reflexe vermessen. Empirische Absorptionskorrektur durch  $\psi$ -Scans [21]. Strukturlösung nach der Schweratommethode [22]. Verfeinerungsergebnis: 2274 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , keine Extinktionskorrektur, Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome an berechneten Lagen (C-H 0.98 Å) isotrop mitgeführt ( $B_{\text{iso}} = 1.3B_{\text{eq}}$  des entsprechenden C-Atoms): 181 Parameter,  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.048$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ , maximale Restelektronendichte  $0.9 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  in  $1 \text{ Å}$  Abstand von Ru [24].

### Dank

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, unterstützt. M.H.W. möchte dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Promotionsstipendium danken. Der Fa. Johnson Matthey, Reading, England, sind wir für eine Leihgabe  $\text{RuCl}_3$  zu Dank verpflichtet.

### Literatur

- Vgl. etwa: (a) M.O. Albers, D.J. Robinson und E. Singleton, *Coord. Chem. Rev.*, 79 (1987) 1; (b) M.A. Bennett, M.I. Bruce, T.W. Matheson in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 4. S. 775–793.
- M.O. Albers, D.J. Robinson und E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 207.
- U. Kölle und J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 383.
- G.G.A. Balavoine, T. Boyer und C. Livage, *Organometallics*, 11 (1992) 456.
- (a) T.P. Gill und K.R. Mann, *Organometallics*, 1 (1982) 485; (b) W. Luginbühl, P. Zbinden, P.A. Pittet, T. Armbruster, H.-B. Bürgi, A. Merbach und A. Ludi, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2350.
- W. Weber und P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1088.
- R.S. Bates, M.J. Begley und A.H. Wright, *Polyhedron*, 9 (1990) 1113.
- C. Wei, F. Aigbirhio, H. Adams, N.A. Bailey, P.D. Hempstead und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 883.
- U. Kölle, J. Kossakowski und G. Raabe, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 839; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 773.
- U. Kölle, C. Rietmann, J. Heck und G. Raabe, Manuskript in Vorbereitung.
- (a) Pd(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, M.J. Bennett, F.A. Cotton, D.L. Weaver, R.J. Williams und W.H. Watson, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 788; (b) Cp\*Ir(DMSO) (Thyminat)Cl, R. Krämer, K. Polborn und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 111.
- (a) W.E. Rhine, J.H. Davis und G. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 139; (b) G.E. Herberich, U. Englert, C. Ganter und L. Wesemann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 23; (c) M.F. Lappert, A. Singh, L.M. Engelhardt und A.H. Weite, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 271.
- C. Potuin, T.M. Manoli und G. Pannetier, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 115.
- U. Kölle, B.-S. Kang, Th. Spaniol und U. Englert, *Organometallics*, 11 (1992) 249.
- U. Kölle, B.-S. Kang und U. Thewalt, *Organometallics*, 11 (1992) 2893.
- U. Kölle, B.-S. Kang, G. Raabe und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 261.
- U. Kölle, B.-S. Kang und U. Englert, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 227.
- U. Kölle, J. Kossakowski und R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 449.
- P.J. Fagan, W.S. Mahoney und J.C. Calabrese, *Organometallics*, 9 (1990) 1843.
- A. Hörnig, U. Englert und U. Kölle, *J. Organomet. Chem.*, zur Veröffentlichung einges.
- A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 351.
- B.A. Frenz (1978). The Enraf-Nonius CAD4-SDP - a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination. In: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1139.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56862, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.